

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-6453

(P2002-6453A)

(43) 公開日 平成14年1月9日 (2002. 1. 9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 C 5/30

5/26

5/31

識別記号

5 2 0

F I

G 0 3 C 5/30

5/26

5/31

サーチワード (参考)

2 H 0 1 6

5 2 0

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2000-192607 (P2000-192607)

(22) 出願日 平成12年6月27日 (2000. 6. 27)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 村松 靖彦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会

社内

Fターム (参考) 2H016 AE00 AE01 CA04

(54) 【発明の名称】 黒白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤及び処理方法

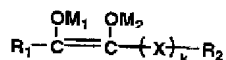
(57) 【要約】

【課題】 ランニング処理時の感度の変動やコントラストの低下を生じない黒白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤及び処理方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黒白ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いられる現像剤において、実質的にハイドロキノンを含まずに下記一般式 (1) で表される化合物から選ばれる少なくとも1種と20℃における酸解離定数p k 1が9. 80以下である化合物から選ばれる少なくとも1種を含み、かつ該一般式 (1) で表される化合物の該20℃における酸解離定数p k 1が9. 80以下である化合物に対するモル比が1. 0未満であることを特徴とする黒白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤及び処理方法。

【化1】

一般式(i)

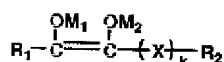


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いられる現像剤において、実質的にハイドロキノンを含まずに下記一般式(1)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種と20℃における酸解離定数 $pK_1$ が9.80以下である化合物から選ばれる少なくとも1種を含み、かつ該一般式(1)で表される化合物の該20℃における酸解離定数 $pK_1$ が9.80以下である化合物に対するモル比が1.0未満であることを特徴とする黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤。

## 【化1】

## 一般式(i)



〔式中、 $R_1$ 及び $R_2$ はそれぞれ置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアミノ基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、または置換若しくは非置換のアルキルチオ基を表し、また $R_1$ と $R_2$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $k$ は0又は1を表し、 $k=1$ のとき、 $X$ は $-CO-$ 又は $-CS-$ を表す。 $M_1$ 及び $M_2$ はそれぞれ水素原子又はアルカリ金属を表す。〕

【請求項2】 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いられる現像剤において、実質的にハイドロキノン及び上記一般式(1)で表される化合物を含まず、かつ20℃における酸解離定数 $pK_1$ が9.80以下である化合物から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤。

【請求項3】 黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤が固体であることを特徴とする請求項1又は2記載の黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤。

【請求項4】 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法において、請求項1、2又は3記載の現像剤を用いて現像処理することを特徴とする黑白ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項5】 現像補充液の補充量が220ml/m<sup>2</sup>以下であることを特徴とする請求項4記載の処理方法。

【請求項6】 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いられる現像剤において、実質的にハイドロキノンを含まずに前記一般式(1)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種と20℃、pH10における半波電位 $E_{1/2}$ が130mV以上である化合物から選ばれる少なくとも1種を含み、かつ該一般式(1)で表される化合物の該20℃、pH10における半波電位 $E_{1/2}$ が130mV以上である化合物に対する

モル比が1.0未満であることを特徴とする黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤。

【請求項7】 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いられる現像剤において、実質的にハイドロキノン及び前記一般式(1)で表される化合物を含まず、かつ20℃、pH10における半波電位 $E_{1/2}$ が130mV以上である化合物から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤。

【請求項8】 黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤が固体であることを特徴とする請求項6又は7記載の黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤。

【請求項9】 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法において、請求項6、7又は8記載の現像剤を用いて現像処理することを特徴とする黑白ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項10】 現像補充液の補充量が220ml/m<sup>2</sup>以下であることを特徴とする請求項9記載の処理方法。

【請求項11】 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いられる現像剤において、実質的にハイドロキノンを含まずに前記一般式(1)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種と溶解度積 $10gP$ が0.75以下である化合物から選ばれる少なくとも1種を含み、かつ該一般式(1)で表される化合物の該溶解度積 $10gP$ が0.75以下である化合物に対するモル比が1.0未満であることを特徴とする黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤。

【請求項12】 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いられる現像剤において、実質的にハイドロキノン及び前記一般式(1)で表される化合物を含まず、かつ溶解度積 $10gP$ が0.75以下である化合物から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤。

【請求項13】 黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤が固体であることを特徴とする請求項11又は12記載の黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤。

【請求項14】 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法において、請求項11、12又は13記載の現像剤を用いて現像処理することを特徴とする黑白ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項15】 現像補充液の補充量が220ml/m<sup>2</sup>以下であることを特徴とする請求項14記載の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤及び処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、自動現像機で一定の補充をしながら連続して感光材料をハイドロキノン現像主薬を含む現像剤で現像処理するランニング処理システムが知られ、一般的に行われている。

【0003】近年、環境に対する関心の高まりと共に処理液の安全性に関心が集まっている。現像液においてはより安全性の高い現像主薬として米国特許5,326,816号に記載されているようなアスコルビン酸類を用いる方法が知られている。しかしながら、ランニング処理で感度の変動やコントラストの低下が起りやすいという欠点があった。

【0004】また、環境保全上から処理廃液の低減が強く望まれ、その達成のために出来るだけ少ない補充量で安定処理の実現が望まれている。補充量の低減は、現像機浴槽内での処理液滞留時間を長くする為に感度の変動を招き、安定した処理ができないのが現状であった。補充液は大半が濃縮液でユーザーに提供されているが、濃縮液中での成分の分解や反応が起り、そのためランニングで写真性能が変動しやすく、低補充化を進めれば進めるほど変動が大きくなってしまいう問題があった。そのため処理剤を固形状でユーザーに提供し、使用前に調液して使用液とすることが考えられるが、それだけでは安定化にはまだ充分とは言えなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的はランニング処理時の感度の変動やコントラストの低下を生じない黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤及び処理方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記構成により達成された。

【0007】1. 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いられる現像剤において、実質的にハイドロキノンを含まずに前記一般式(1)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種と20℃における酸解離定数 $pK_1$ が9.80以下である化合物から選ばれる少なくとも1種を含み、かつ該一般式(1)で表される化合物の該20℃における酸解離定数 $pK_1$ が9.80以下である化合物に対するモル比が1.0未満であることを特徴とする黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤。

【0008】2. 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いられる現像剤において、実質的にハイドロキノン及び前記一般式(1)で表される化合物を含まず、かつ20℃における酸解離定数 $pK_1$ が9.80以下である化合物から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤。

【0009】3. 黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤が固体であることを特徴とする前記1又は2記載の黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤。

【0010】4. 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理において、前記1、2又は3記載の現像剤を用いて現像処理することを特徴とする黑白ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0011】5. 現像補充液の補充量が220ml/m<sup>2</sup>以下であることを特徴とする前記4記載の処理方法。

【0012】6. 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いられる現像剤において、実質的にハイドロキノンを含まずに前記一般式(1)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種と20℃、pH10における半波電位 $E_{1/2}$ が130mV以上である化合物から選ばれる少なくとも1種を含み、かつ該一般式(1)で表される化合物の該20℃、pH10における半波電位 $E_{1/2}$ が130mV以上である化合物に対するモル比が1.0未満であることを特徴とする黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤。

【0013】7. 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いられる現像剤において、実質的にハイドロキノン及び前記一般式(1)で表される化合物を含まず、かつ20℃、pH10における半波電位 $E_{1/2}$ が130mV以上である化合物から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤。

【0014】8. 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いられる現像剤において、実質的にハイドロキノン及び前記一般式(1)で表される化合物を含まず、かつ20℃、pH10における半波電位 $E_{1/2}$ が130mV以上である化合物から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤。

【0015】9. 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いられる現像剤において、実質的にハイドロキノンを含まずに前記一般式(1)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種と溶解度積 $1 \times 10^{-10}$ 以下であることを特徴とする前記9記載の処理方法。

【0016】10. 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いられる現像剤において、実質的にハイドロキノンを含まずに前記一般式(1)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種と溶解度積 $1 \times 10^{-10}$ 以下であることを特徴とする前記10記載の処理方法。

【0017】11. 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いられる現像剤において、実質的にハイドロキノンを含まずに前記一般式(1)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種と溶解度積 $1 \times 10^{-10}$ 以下であることを特徴とする前記11記載の処理方法。

【0018】12. 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いられる現像剤において、実質的にハイドロキノンを含まずに前記一般式(1)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種と溶解度積 $1 \times 10^{-10}$ 以下であることを特徴とする前記12記載の処理方法。

g Pが0.75以下である化合物から選ばれる少なくとも1種を含み、かつ該一般式(1)で表される化合物の該溶解度積 $\log P$ が0.75以下である化合物に対するモル比が1.0未満であることを特徴とする黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤。

【0018】12. 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いられる現像剤において、実質的にハイドロキノン及び前記一般式(1)で表される化合物を含み、かつ溶解度積 $\log P$ が0.75以下である化合物から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤。

【0019】13. 黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤が固体であることを特徴とする前記11又は12記載の黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤。

【0020】14. 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀写真乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法において、前記11、12又は13記載の現像剤を用いて現像処理することを特徴とする黑白ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

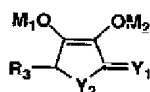
【0021】15. 現像補充液の補充量が $220\text{ml}/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする前記14記載の処理方法。

【0022】以下に本発明を更に詳しく説明する。前記一般式(1)で示される化合物において、 $R_1$ と $R_2$ が互いに結合して環を形成した下記一般式(1-a)で示される化合物が好ましい。

【0023】

【化2】

一般式(1-a)



【0024】一般式(1-a)において、 $R_3$ は水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアミノ基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、スルホ基、カルボキシ基、アミド基又はスルホンアミド基を表し、 $Y_1$ はO又はSを表し、 $Y_2$ は-O-、-S-又は-N( $R_4$ )-を表す。 $R_4$ は置換若しくは非置換のアルキル基又は置換若しくは非置換のアリール基を表す。 $M_1$ 及び $M_2$ はそれぞれ水素原子又はアルカリ金属を表す。

【0025】前記一般式(1)又は一般式(1-a)におけるアルキル基としては、低級アルキル基が好ましく、例えば炭素数1~5のアルキル基であり、アミノ基としては非置換のアミノ基或いは低級アルキル基で置換されたアミノ基が好ましく、アルコキシ基としては低級アルコキシ基が好ましく、アリール基としては好ましくはフェニル基或いはナフチル基等であり、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基としては、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、スルホ基、カルボキシ基、アミド基、スルホンアミド基等が好ましい置換基として挙げられる。

【0026】前記一般式(1)又は一般式(1-a)で表される具体的化合物例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0027】

【化3】

## 一般式(1)

化合物 No.	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>
1-1	— (k=0)	HOCH <sub>2</sub> -CH-CH-     OH OH	—OH	H	H
1-2	— (k=0)	CH <sub>3</sub> -CH-CH-     OH OH	—OH	H	H
1-3	— (k=0)	HOC(=O)-CH-CH-     OH OH	—CH <sub>3</sub>	H	H
1-4	— (k=0)	CH <sub>3</sub> -CH-CH-     OH OH	—CH <sub>3</sub>	H	H
1-5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	HOCH <sub>2</sub> -CH-CH-     OH OH	—OH	H	H
1-6	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	CH <sub>3</sub> -CH-CH-     OH OH	—OH	H	H
1-7	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	HOCH <sub>2</sub> -CH-CH-     OH OH	—OH	H	H
1-8	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	CH <sub>3</sub> -CH-CH-     OH OH	—OH	H	H
1-9	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	HO-CH <sub>2</sub> -	—OH	Na	H
1-10	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	HO-CH <sub>2</sub> -	—CH <sub>3</sub>	H	H
1-11	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	HO-CH <sub>2</sub> -	—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
1-12	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	HO-CH <sub>2</sub> -	—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	Na

一般式(1-a)					
化合物No.	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>
1-13	O	O	H	H	H
1-14	O	O	CH <sub>3</sub>	H	H
1-15	O	O	CH <sub>2</sub>   OH	H	H
1-16	O	O	CH <sub>3</sub> -CH-   OH	H	H
1-17	O	O	HOCH <sub>2</sub> -CH-   OH	H	H
1-18	O	O	HOCH <sub>2</sub> -CH-   OH	Na	H
1-19	O	O	HOOCCH <sub>2</sub> -CH-   OH	H	Na
1-20	S	O	H	Na	H
1-21	S	O	CH <sub>3</sub> -CH-   OH	H	H
1-22	S	O	HOC(=O)-CH-   OH	H	H
1-23	O	NC(=O)	H	H	H
1-24	O	NH	HOCH <sub>2</sub> -CH-   OH	H	K
1-25	O	S	H	H	H
1-26	O	S	HOCH <sub>2</sub> -CH-   OH	H	H
1-27	O	S	CH <sub>3</sub> -CH-   OH	H	H
1-28	S	S	H	H	H
1-29	S	S	HOC(=O)-CH-   OH	H	H
1-30	S	S	H	H	H

【0029】これらの化合物は、代表的にはアスコルビン酸若しくはエリソルビン酸又はそれらから誘導される誘導体であり、市販品として入手できるか或いは容易に公知の合成法により合成することができる。

【0030】本発明に係る一般式(1)で表される化合物の使用量は、20℃における酸解離定数p<sub>k</sub>1が9.80以下である化合物(20℃、pH10における半波電位E<sub>1/2</sub>が130mV以上である化合物、溶解度積logPが0.75以下である化合物)に対するモル比が1.0未満であるが、さらには0.2未満であることが好ましい。特に一般式(1)で表される化合物を実質的に含有しないことが好ましい。本発明においては、実質的に一般式(1)で表される化合物を含有しないとは、現像使用液1リットルあたり0.01モル未満の量である。

【0031】本発明に係る20℃における酸解離定数p<sub>k</sub>1が9.80以下である化合物について説明する。本

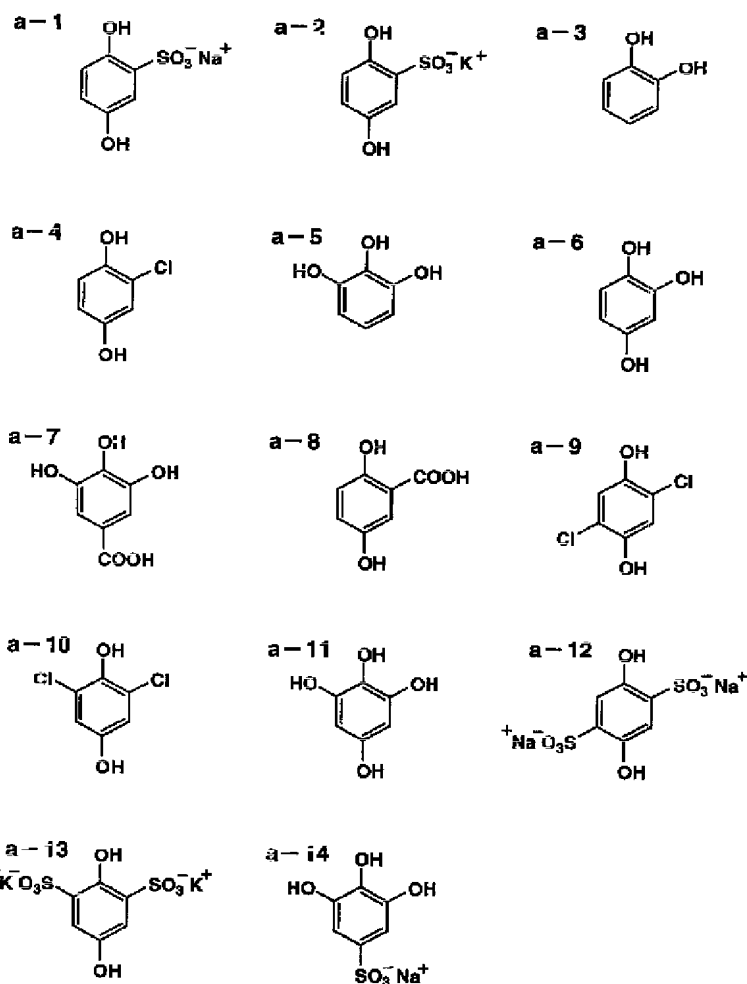
発明に係る20℃における酸解離定数p<sub>k</sub>1は常法により得ることができる。本発明に係る20℃における酸解離定数p<sub>k</sub>1が9.80以下である化合物はいかなる構造でも構わないが、ポリヒドロキシベンゼン類であることが好ましい。ポリヒドロキシベンゼン類とはベンゼン環にヒドロキシ基が2個以上含まれる化合物を指す。

【0032】本発明に係る20℃における酸解離定数p<sub>k</sub>1が9.80以下である化合物の使用量は、現像使用液1リットル中に0.1モルから1.0モルであることが好ましく、さらには0.15モルから0.5モルであることが好ましい。

【0033】以下に20℃における酸解離定数p<sub>k</sub>1が9.80以下である化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】

【化5】



【0035】本発明に係る20℃、pH10における半波電位 $E_{1/2}$ が130mV以上である化合物について説明する。本発明に係る20℃、pH10における半波電位 $E_{1/2}$ は標準水素電極を用いて常法により得ることができる。本発明に係る20℃、pH10における半波電位 $E_{1/2}$ が130mV以上である化合物はいかなる構造でも構わないが、ポリヒドロキシベンゼン類であることが好ましい。ポリヒドロキシベンゼン類とはベンゼン環にヒドロキシ基が2個以上含まれる化合物を指す。

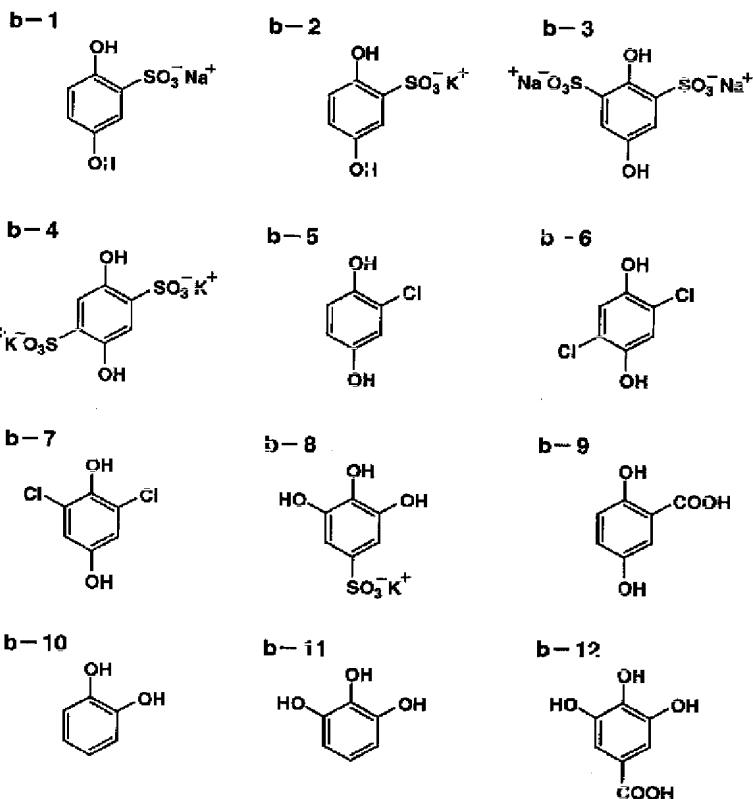
【0036】本発明に係る20℃、pH10における半

波電位 $E_{1/2}$ が130mV以上である化合物の使用量は、現像使用液1リットル中に0.1モルから1.0モルであることが好ましく、さらには0.15モルから0.5モルであることが好ましい。

【0037】以下に20℃、pH10における半波電位 $E_{1/2}$ が130mV以上である化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0038】

【化6】



【0039】本発明に係る溶解度積10gPが0.75以下である化合物について説明する。本発明に係る溶解度積10gPは20℃における水に対する溶解度積であり、常法により得ることができる。本発明に係る溶解度積10gPが0.75以下である化合物はいかなる構造でも構わないが、ポリヒドロキシベンゼン類であることが好ましい。ポリヒドロキシベンゼン類とはベンゼン環にヒドロキシ基が2個以上含まれる化合物を指す。

【0040】本発明に係る溶解度積10gPが0.75

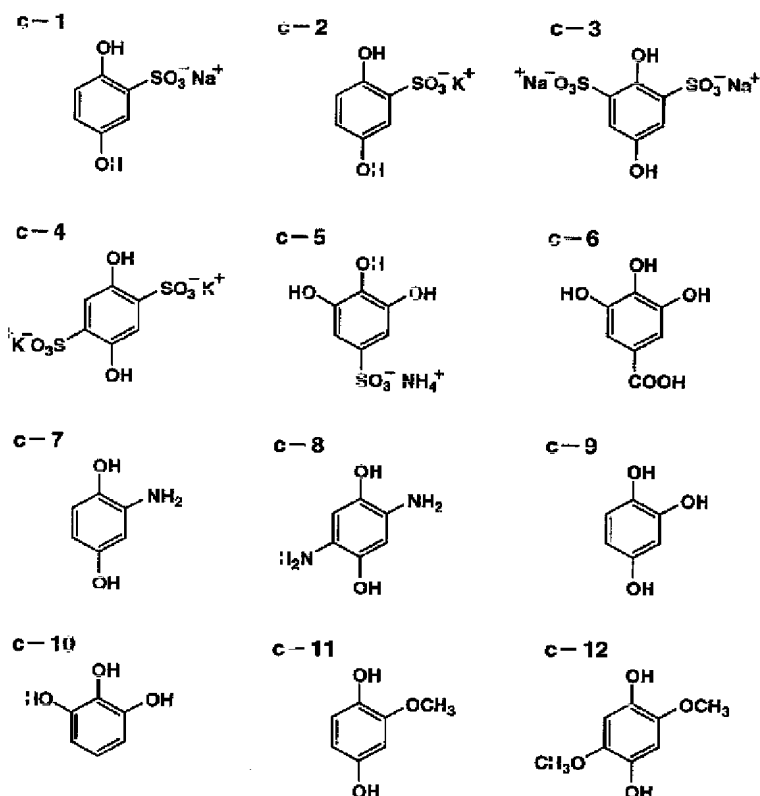
以下である化合物の使用量は、現像使用液1リットル中に0.1モルから1.0モルであることが好ましく、さらには0.15モルから0.5モルであることが好ましい。

【0041】以下に溶解度積10gPが0.75以下である化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0042】

【化7】





【0043】本発明において、黒白ハロゲン化銀写真感光材料は、露光後、現像、定着、水洗（または安定化浴）及び乾燥の少なくとも4プロセスを持つ自動現像機で写真処理されることが好ましい。

【0044】本発明においては、実質的にハイドロキノンを含有しないと、現像液1リットルあたり0.01モル未満の量である。

【0045】本発明においては、現像液に3-ピラゾリドン類（例えば1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-エチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン等）やアミノフェノール類（例えばo-アミノフェノール、p-アミノフェノール、N-メチル-o-アミノフェノール、N-メチル-p-アミノフェノール、2,4-ジアミノフェノール等）の現像主薬を含むことが好ましい。3-ピラゾリドン類やアミノフェノール類の現像主薬は、通常現像液1リットルあたり0.01～1.4モルの量で用いられるのが好ましい。

【0046】本発明に用いられる処理剤は、粉末、ペースト状、顆粒、錠剤、濃縮液、使用液等いずれの形態で供給されても構わないが、顆粒、錠剤、濃縮液で供給されることが好ましい。開始液として用いる場合は、それらを定められた様に水に溶解する等して調製して用いる。補充液として使用する場合は、予め水と混合溶解して用いるか、直接自現像機内に投入して用いるかいずれで

も構わない。

【0047】現像開始液は、通常用いられている濃厚液キットを水で希釈し用いてもよいが、二種以上の化合物から成形された固体処理剤の単独物又は混合物を水で溶解して用いて良い。補充液については、二種以上の化合物から成形された固体処理剤の単独物又は混合物を水で溶解して用いるのが好ましい。

【0048】現像液には、保恒剤（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩、メタ重亜硫酸塩）、アルカリ剤（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）及びpH緩衝剤（例えば炭酸塩、燐酸塩、硼酸塩、硼酸、酢酸、枸橼酸、アルカノールアミン等）が添加されることが好ましい。亜硫酸塩は0.25モル/L以上、好ましくは0.4モル/L以上で用いる。pH緩衝剤としては、炭酸塩が好ましく、その添加量は1L当たり0.5モル以上2.5モル以下が好ましく、更に好ましくは、0.75モル以上1.5モル以下の範囲である。又、必要により銀スラッジ防止剤（メルカプト基含有化合物等）、溶解助剤（ポリエチレングリコール類、それらのエステル、アルカノールアミン等）、増感剤（ポリオキシエチレン類を含む非イオン界面活性剤、四級アンモニウム化合物等）、界面活性剤、消泡剤、カブリ防止剤（臭化カリウム、臭化ナトリウムの如きハロゲン化物、ニトロベンズインダゾール、ニトロベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール、テトラゾール類、チアゾール類等）、キレート化剤（エチレンジアミン四酢酸又

はそのアルカリ金属塩、ニトリロ三酢酸塩、ポリリン酸塩等)、現像促進剤(米国特許第2,304,025号、特公昭47-45541号に記載の化合物等)、硬膜剤(グルタルアルデヒド又は、その重亜硫酸塩付加物等)、或いは消泡剤等を添加することができる。現像液のpHは7.5以上10.5未満に調整されることが好ましい。更に好ましくは、pH8.5以上9.4以下である。

【0049】現像廃液は通電して再生することができる。具体的には、現像廃液に陰極(例えばステンレスウール等の電気伝導体又は半導体)を、電解質溶液に陽極(例えば炭素、金、白金、チタン等の溶解しない電気伝導体)を入れ、陰イオン交換膜を介して現像廃液槽と電解質溶液槽が接するようにし、両極に通電して再生する。通電しながら本発明に係る感光材料を処理することもできる。その際、現像液に添加される各種の添加剤、例えば現像液に添加することができる保恒剤、アルカリ剤、pH緩衝剤、増感剤、カブリ防止剤、銀スラッシュ防止剤等を追加添加することが出来る。又、現像液に通電しながら感光材料を処理する方法があり、その際に上記の様な現像液に添加できる添加剤を追加添加できる。

【0050】定着開始液は、通常用いられている濃厚液キットを水で希釈し用いてもよいが、二種以上の化合物から成形された固体処理剤の単独物又は混合物を水で溶解して用いて良い。補充液については、二種以上の化合物から成形された固体処理剤の単独物又は混合物を水で溶解して用いるのが好ましい。

【0051】定着液はチオ硫酸塩を含む水溶液であり定着開始液のpHは4.0以上、好ましくは4.2〜7.0であり更に好ましくは、4.2〜5.5である。定着主薬としてはチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムが使用でき、チオ硫酸イオンを必須成分とするものであり、臭気の発生を防止する目的からチオ硫酸ナトリウムが特に好ましい。定着主薬の使用量は適宜変えることができ、一般には、0.1〜約6モル/Lである。さらには水溶性アルミニウム塩を0.01モル/リットルを越えては含まないことが好ましい。

【0052】定着液には、所望により保恒剤(例えば、亜硫酸塩、重亜硫酸塩)、pH調整剤(例えば、硫酸、水酸化ナトリウム)、硬水軟化能のあるキレート剤や特開昭62-78551号に記載の化合物を含むことができる。

【0053】本発明の処理においては、廃液量の低減の要望からその現像液補充量、定着液補充量、安定化液補充量はそれぞれ感光材料1m<sup>2</sup>当たり65〜325mlが好ましく、更にはそれぞれ1m<sup>2</sup>当たり65〜220mlである。

【0054】本発明において水洗工程で水を供給する場合、感光材料1m<sup>2</sup>当たり0.5〜15Lが好ましく、更には1m<sup>2</sup>当たり1〜10Lである。

【0055】現像液補充量及び定着液補充量は、具体的には、現像母液、定着母液と同じ液を補充する場合のそれぞれの液の補充量であり、現像濃縮液及び定着濃縮液を水で希釈した液で補充する場合のそれぞれの濃縮液と水の合計量である。固体処理剤を水で溶解した液で補充する場合の補充量はそれぞれの固体処理剤容積と水との容積の合計量であり、また固体処理剤と水を別々に補充する場合の補充量はそれぞれの固体処理剤容積と水の容積の合計量である。

【0056】本発明に用いる固体処理剤は、処理液を構成する成分が2種以上で成形された固体、処理液成分が全て含有された1種の固体、又は固体が2種以上で処理液の成分を構成できるもののいずれでも良いが、少なくとも2種の化合物で成形された固体が少なくとも1種あるのが好ましく、成形された固体以外は単体物質でも良い。

【0057】固体処理剤を作製する方法としては水を添加して造粒を行った後に乾燥させて顆粒を得て成形する方法と水の添加量を少なくして造粒を行い、若しくは全く水を添加せずに、直接乾燥工程を経ずに成形する方法がある。水添加量としては全体の素材の量に対して0〜2%であることが好ましい。造粒を行わずに原材料を直接圧縮成形して顆粒状の固体処理剤を成形する方式の例としてブリケットマシンがある。また造粒する手段としては一般に用いられている攪拌造粒機やヘンシェルミキサーを用いる方法がある。

【0058】迅速処理の観点から、本発明においては、感光材料の先端が自動現像機に挿入されてから乾燥ゾーンから出て来るまでの全処理時間(Dry to dry)は10〜90秒であることが好ましく、より好ましくは15〜50秒である。又、100m<sup>2</sup>以上の大量の感光材料を安定にランニング処理するためには、現像時間が2〜30秒であることが好ましく、より好ましくは5〜18秒である。

【0059】自動現像機としては、60℃以上の伝熱体(60℃〜130℃のヒートローラー等)又は150℃以上の輻射物体(タングステン、炭素、ニクロム、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化トリウムの混合物、炭化ケイ素等に直接電流を通して発熱放射せたり、抵抗発熱体から熱エネルギーを銅、ステンレス、ニッケル、各種セラミック等の放射体に伝達せたりして赤外線を放出するもの)で乾燥するゾーンをもつものが好ましい。

【0060】又、自動現像機としては下記に記載の方法又は機能を採用したものを好ましく用いることができる。

① 脱臭装置：特開昭64-37560号第544

(2)頁左上欄〜第545(3)頁左上欄

② 水洗水再生浄化剤及び装置：特開平6-250352号第(3)頁段落「0011」〜第(8)頁段落「0

058」

③ 廃液処理方法：特開平2-64638号第388

(2) 頁左下欄～第391(5) 頁左下欄

④ 現像浴と定着浴の間のリンス浴：特開平4-313749号第(18) 頁段落「0054」～第(21) 頁段落「0065」

⑤ 補充水補充方法：特開平1-281446号第250(2) 頁左下欄～右下欄

⑥ 外気の温度及び湿度を検出して乾燥風を制御：特開平1-315745号第496(2) 頁右下欄～第501(7) 頁右下欄及び特開平2-108051号第588(2) 頁左下欄～第589(3) 頁左下欄

⑦ 定着廃液からの銀回収：特開平6-27623号第(4) 頁段落「0012」～第(7) 頁「0071」。

【0061】又、2槽以上の安定化槽を設ける場合には、以前より知られている、水洗水の補充流量を少なくする手段としての多段向流方式が用いられるほうが好ましい。この多段向流方式を用いれば、定着後の感光材料は徐々に清浄な方向つまり定着液で汚れていない処理液の方へ順次接触して処理されていくので、更に効率よい水洗がなされる。

【0062】本発明は、水洗槽全体の容量が5～40Lであることが好ましく、より好ましくは10～20Lである。

【0063】本発明の処理を行うハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化銀は、塩化銀、塩化銀含有率60モル%以上の塩臭化銀又は塩沃臭化銀であることが補充量の低減や迅速処理にとって好ましい。

【0064】ハロゲン化銀粒子の平均粒径は1.2 $\mu$ m以下、特に0.1～0.8 $\mu$ mが好ましい。又、粒径分布は狭い方が好ましくいわゆる単分散乳剤を用いるのが好ましい。又、(100)面を主平面とする平板状粒子からなる乳剤が好ましく、そのような乳剤は米国特許第5,264,337号、同5,314,798号、同5,320,958号の記載を参考にして得ることができる。更に、高照度特性を得るためにイリジウムをハロゲン化銀1モル当たり $10^{-9}$ ～ $10^{-3}$ モルの範囲でドーピングしたり、乳剤を硬調化するためにロジウム、ルテニウム、オスミウム及びレニウムから選ばれる少なくとも1種をハロゲン化銀1モル当たり $10^{-9}$ ～ $10^{-3}$ モルの範囲でドーピングしたりするのが好ましい。

【0065】ハロゲン化銀乳剤には、硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感及び貴金属増感等公知の化学増感を施すことができる。

【0066】本発明の処理を行うハロゲン化銀写真感光材料には以下に記載する技術を採用するのが好ましい。

1) 染料の固体分散微粒子：特開平7-5629号第(3) 頁段落「0017」～第(16) 頁段落「0042」

2) 酸基を有する化合物：特開昭62-237445

号第292(8) 頁左下欄11行目～第309(25) 頁右下欄3行目

3) 酸性ポリマー：特開平6-186659号第(10) 頁段落「0036」～第(17) 頁段落「0062」

4) 増感色素

特開平5-224330号第(3) 頁段落「0017」～第(13) 頁段落「0040」

特開平6-194771号第(11) 頁段落「0042」～第(22) 頁「0094」

特開平6-242533号第(2) 頁段落「0015」～第(8) 頁段落「0034」

特開平6-337492号第(3) 頁段落「0012」～第(34) 頁段落「0056」

特開平6-337494号第(4) 頁段落「0013」～第(14) 頁段落「0039」

5) 強色増感剤

特開平6-347938号第(3) 頁段落「0011」～第(16) 頁段落「0066」

6) ヒドラジン誘導体

特開平7-114126号第(23) 頁段落「0111」～第(32) 頁段落「0157」

7) 造核促進剤

特開平7-114126号第(32) 頁段落「0158」～第(36) 頁段落「0169」

8) テトラゾリウム化合物

特開平6-208188号第(8) 頁段落「0059」～第(10) 頁段落「0067」

9) ビリジニウム化合物

特開平7-110556号第(5) 頁段落「0028」～第(29) 頁「0068」

10) レドックス化合物

特開平4-245243号第235(7) 頁～第250(22) 頁

11) シンジオタクチックポリスチレン支持体

特開平3-131843号第324(2) 頁～第327(5) 頁

その他の添加剤については、例えばリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643(1978年12月)、同No. 18716(1979年11月)及び同No. 308119(1989年12月)に記載の化合物を採用することができる。

【0067】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されるものではない。

【0068】実施例1

《ハロゲン化銀乳剤の調製》硝酸銀水溶液及びNaClとKBrの混合水溶液を用いて同時混合法にて塩化銀含有率が70モル%で、残りは臭化銀からなるハロゲン化銀粒子を成長させた。混合は50℃、pAg7.8、p

H3.0の条件で行い、粒子形成中に水溶性ロジウム塩を銀1モル当たり $2 \times 10^{-7}$ モル添加した。その後フロキュレーション法により脱塩水洗し下記化合物〔A〕

〔B〕〔C〕の混合物からなる殺菌剤とオセインゼラチンを添加し再分散した。再分散後のEAgは、220mVであった。得られた乳剤は平均粒径 $0.19 \mu\text{m}$ 、変動係数(標準偏差を平均粒径で割って100を掛けたもの)12%の単分散立方体粒子の乳剤であった。

【0069】得られた乳剤をクエン酸でpHを調整後、KBrでpAgを調整し、銀1モル当たり5mgの塩化金酸と0.5mgの硫黄華を加え53℃で50分間化学熟成を行った。熟成終了後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを銀1モル当

たり300mg加えた。

【0070】《ハロゲン化銀写真感光材料の調製》両面に厚さ $0.1 \mu\text{m}$ の下引層(特開昭59-19941号の実施例1参照)を形成した厚さ $100 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム的一方の下引層上に、下引層に近い順で下記処方(1)～(3)を同時塗布した。また反対側のもう一方の下引層上には下記処方(4)に従ってバックング層をゼラチン量が $2.0 \text{ g/m}^2$ になる様に塗設し、更にその上に下記処方(5)の保護層をゼラチン量が $1.0 \text{ g/m}^2$ になる様に塗設して試料を得た。

【0071】

親水性コロイド層処方(1)	
ゼラチン	$0.6 \text{ g/m}^2$
界面活性剤: サポニン	$100 \text{ mg/m}^2$
染料 D-1	$17 \text{ mg/m}^2$
ハロゲン化銀乳剤層処方(2)	
ゼラチン	$1.5 \text{ g/m}^2$
ハロゲン化銀乳剤	銀量 $3.5 \text{ g/m}^2$
増感色素: Sd-1	$0.5 \text{ mg/m}^2$
増感色素: Sd-2	$0.5 \text{ mg/m}^2$
ヒドラジン誘導体: H	$3 \times 10^{-5} \text{ モル/m}^2$
4級オニウム塩化合物: P	$1 \times 10^{-4} \text{ モル/m}^2$
ポリマーラテックス: 1	$0.5 \text{ g/m}^2$
コロイダルシリカ	$0.25 \text{ g/m}^2$
水溶性ポリマー: V-1	$20 \text{ mg/m}^2$
界面活性剤: サポニン	$0.1 \text{ g/m}^2$
界面活性剤: スルホコハク酸ナトリウムイソペンチル-n-デシルエステル	$8 \text{ mg/m}^2$
ハロゲン化銀乳剤保護層処方(3)	
ゼラチン	$0.9 \text{ g/m}^2$
マツト剤: 平均粒径 $3.5 \mu\text{m}$ のポリメチルメタクリレートビーズ	$30 \text{ mg/m}^2$
界面活性剤: スルホコハク酸ナトリウムジ(2-エチルヘキシル)エステル	$10 \text{ mg/m}^2$
界面活性剤: F-1	$0.6 \text{ mg/m}^2$
硬膜剤: HA-1	$150 \text{ mg/m}^2$
バックング層処方(4)	
ゼラチン	$2.0 \text{ mg/m}^2$
界面活性剤: サポニン	$0.12 \text{ g/m}^2$
染料: D-2	$18.9 \text{ mg/m}^2$
染料: D-3	$67.2 \text{ mg/m}^2$
コロイダルシリカ	$0.3 \text{ g/m}^2$
硬膜剤: HA-1	$110 \text{ mg/m}^2$
硬膜剤: K	$110 \text{ mg/m}^2$
バックング保護層処方(5)	
ゼラチン	$1.0 \text{ mg/m}^2$
マツト剤: 平均粒径 $4.0 \mu\text{m}$ のポリメチルメタクリレート	$50 \text{ mg/m}^2$

界面活性剤：スルホコハク酸ナトリウムジ(2-エチルヘキシル)エステル

10mg/m<sup>2</sup>

硬膜剤：HA-2

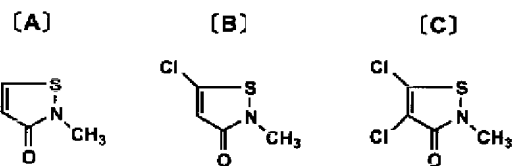
0.14g/m<sup>2</sup>

硬膜剤：HA-3

100mg/m<sup>2</sup>

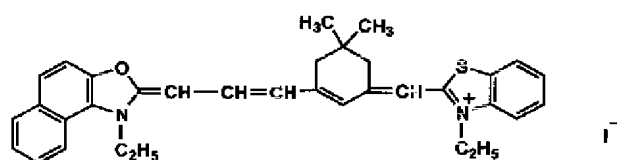
【0072】

【化8】

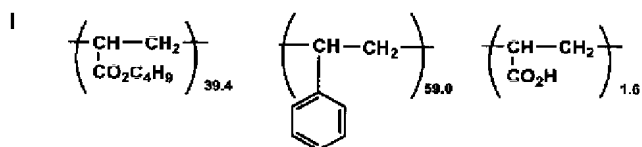
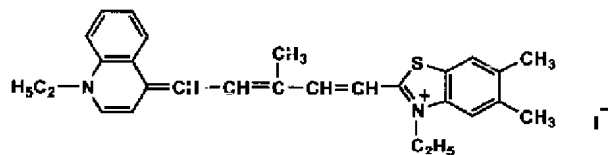


[A] : [B] : [C] = 46:50:4(モル比)

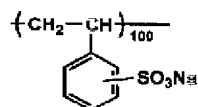
Sd-1



Sd-2



V-1

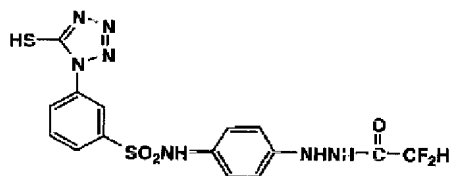


【0073】

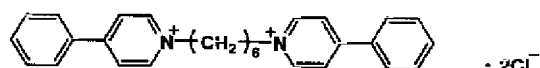
【化9】



ヒドラジン誘導体：H



4級オニウム塩：P



【0076】

## 《固体処理剤の調製》

現像Aパーツの作製（使用液1リットル当たり）

一般式（1）の化合物

表1に示す

20℃における酸解離定数p k 1が9.80以下である化合物：a

表1に示す

1-フェニル-4-ヒドロキシメチル-4-メチル-3-ピラゾリドン	1.75 g
N-アセチルペニシラミン	0.15 g
ベンゾトリアゾール	0.45 g
亜硫酸ナトリウム	15 g
DTPA・5H	4 g
1-オクタンスルホン酸ナトリウム	1.88 g
現像Bパーツの作製（使用液1リットル当たり）	
炭酸カリウム	24.2 g
無水炭酸ナトリウム	55.6 g
亜硫酸ナトリウム	10 g
1-オクタンスルホン酸ナトリウム	0.12 g
定着Aパーツの作製（使用液1リットル当たり）	
チオ硫酸ナトリウム	131 g
メタ重亜硫酸ナトリウム	14 g
亜硫酸ナトリウム	9 g
無水酢酸ナトリウム	19.4 g
1-オクタンスルホン酸ナトリウム	2.6 g
定着Bパーツの作製（使用液1リットル当たり）	
グルコン酸ナトリウム	1 g
硫酸アルミニウム	11.5 g
無水酢酸ナトリウム	10.0 g
1-オクタンスルホン酸Na	0.26 g
コハク酸	14.7 g
酒石酸	3.0 g

現像Aパーツ用原料及び定着Aパーツ用原料、定着Bパーツ用原料を、ヘンシェルミキサーFM10C/1型（三井鉱山〔株〕製）を用い10分間混合した後、ブリケッタBSS-IH型（新東工業〔株〕製）を用いて直径3～5mmの顆粒300kgを成形した。これらの顆

粒及び現像Bパーツ用原料をそれぞれ10リットル分づつアルミビローに包装し、キット形態にした。

【0077】なお、現像剤を水に溶解したときのpHは10.2、定着剤を水に溶解したときのpHは5.4であった。

【0078】上記で作製された感光材料を黒化率10%になるように露光し、自動現像機はGR-26SRに液体処理剤用ミキサーSM-11（共にコニカ（株）製）を装着したものを用い、上記処方 of 現像剤、定着剤を使用して、感光材料1m<sup>2</sup>当たり、現像補充液130ml/m<sup>2</sup>、定着補充液130ml/m<sup>2</sup>の補充を行い、全サイズ（505×600mm）1500枚を、50日間30枚/日処理した。

【0079】処理条件

（工程）	（温度）	（時間）
現像	38℃	12秒
定着	35℃	10秒
水洗	常温	10秒
乾燥	48℃	10秒
合計		42秒

《評価方法》

（感度の評価方法）上記で作製された感光材料を633nmにピークを持つ干渉フィルターを介し、ステップウ

エッジを通して発光時間10<sup>-6</sup>secのキセノンフラッシュ光で露光を与え上記条件で処理した。ここで感度は実験No. 1の新液で処理したときを基準として、濃度1.5を与える露光量の逆数の相対値で示した。感度変動は相対値で±10以内に入っていれば良い。

【0080】（コントラストの評価方法）画像のコントラストを示す指標として、特性曲線のfog+濃度0.3の点からfog+3.0の点を直線で結び、この直線の傾きをr値（階調）として表した。即ち $r = (3.0 - 0.3) / \{ \log(\text{濃度} 3.0 \text{ を与える露光量}) - \log(\text{濃度} 0.3 \text{ を与える露光量}) \}$ であり、r値は大きいほど硬調な写真特性であることを示し、18未満は実用に耐えない。

【0081】以上の結果を表1に示す。表1において、x-1は2-メチルヒドロキノンで、x-2は2,3,5-トリメチルヒドロキノンである。

【0082】

【表1】

実験 No.	一般式(1)の化合物		本発明の化合物 a			一般式(1)/a		感度		コントラスト		備考
	No.	添加量(mol/l)	No.	pK1	添加量(mol/l)	モル比	新液	ランニング後	新液	ランニング後		
1	1-18	0.2	-	-	-	-	100	50	20.1	12.2	比較例	
2	1-18	0.02	比較 x-1	10.05	0.2	0.1	101	54	20.9	15	比較例	
3	1-18	0.03	比較 x-2	9.91	0.3	0.1	99	60	21.1	15.4	比較例	
4	1-18	0.2	a-1	9.57	0.02	10	99	81	21.5	16.3	比較例	
5	1-18	0.2	a-1	9.57	0.16	1.25	100	86	21.9	17.5	比較例	
6	1-18	0.2	a-1	9.57	0.25	0.8	101	90	22.2	22	本発明	
7	1-18	0.02	a-1	9.57	0.2	0.1	102	99	25.6	25	本発明	
8	1-18	0.2	a-2	9.57	0.25	0.8	104	96	20.6	18.8	本発明	
9	1-18	0.02	a-3	9.25	0.2	0.1	99	97	26.1	25.8	本発明	
10	1-18	0.02	a-4	8.9	0.4	0.05	100	100	26.7	26.4	本発明	
11	1-18	0.1	a-5	9.28	0.2	0.5	98	106	21.6	22	本発明	
12	1-18	0.02	a-6	9.08	0.2	0.1	99	101	25.2	25.4	本発明	
13	1-18	0.03	a-9	7.9	0.15	0.2	101	106	22	21	本発明	
14	1-18	0.03	a-10	7.3	0.3	0.1	100	99	25.9	25.5	本発明	
15	1-22	0.06	a-1	9.57	0.4	0.15	99	101	25.4	25.2	本発明	
16	1-22	0.02	a-2	9.57	0.2	0.1	100	103	26.3	26.5	本発明	
17	1-22	0.01	a-3	9.25	0.2	0.05	100	99	27	26.9	本発明	
18	1-22	0.02	a-6	9.08	0.2	0.1	99	100	26.3	25.7	本発明	
19	1-22	0.24	a-9	7.9	0.6	0.4	101	92	26.1	25.9	本発明	
20	-	-	a-1	9.57	0.15	-	99	99	26.6	26.6	本発明	
21	-	-	a-2	9.57	0.2	-	100	100	26.8	26.8	本発明	
22	-	-	a-3	9.25	0.25	-	101	101	26.1	26.1	本発明	
23	-	-	a-4	8.9	0.3	-	102	102	26.5	26.5	本発明	
24	-	-	a-5	9.28	0.2	-	100	100	27	27	本発明	
25	-	-	a-6	9.08	0.15	-	99	99	26.4	26.4	本発明	

【0083】表1から明らかなように、本発明の現像剤を用いた処理方法によれば低補充量でランニングしても感度の変動、コントラストの低下が小さいことがわかる。

現像Aパーツの作製（使用液1リットル当たり）

一般式(1)の化合物

表2に示す

20℃、pH10における半波電位E<sub>1/2</sub>が130mV以上である化合物：b

表2に示す

1-フェニル-4-ヒドロキシメチル-4-メチル-3-ピラゾリドン

1.75g

【0084】実施例2

現像剤の調製を下記のように変更する以外は実施例1と同様に行った



N-アセチルペニシラミン	0.15 g
ベンゾトリアゾール	0.45 g
亜硫酸ナトリウム	15 g
DTPA・5H	4 g
1-オクタンスルホン酸ナトリウム	1.88 g
現像Bパーツの作製（使用液1リットル当たり）	
炭酸カリウム	24.2 g
無水炭酸ナトリウム	55.6 g
亜硫酸ナトリウム	10 g
1-オクタンスルホン酸ナトリウム	0.12 g

以上の結果を表2に示す。表2において、y-1は2，【0085】  
 5-ジメチルヒドロキノンで、y-2は2，3，5，【表2】  
 6-テトラメチルヒドロキノンである。

実験 No.	一般式(1)の化合物		本発明の化合物 b		一般式(1)/b モル比	感度		コントラスト		備考
	No.	添加量(mol/l)	No.	E <sub>1/2</sub> vsNHE(mV)		新液	ランニング後	新液	ランニング後	
1	1-17	0.2	—	—	—	100	50	20.1	12.2	比較例
2	1-17	0.02	比較 y-1	61	0.1	99	51	21.3	15.4	比較例
3	1-17	0.03	比較 y-2	3	0.1	102	53	20.7	15.2	比較例
4	1-17	0.2	b-2	193	0.02	10	98	21.3	16	比較例
5	1-17	0.2	b-2	193	0.16	99	84	21.8	16.9	比較例
6	1-17	0.2	b-2	193	0.25	100	91	22.3	22.1	本発明
7	1-17	0.02	b-2	193	0.2	101	98	26	25.8	本発明
8	1-17	0.2	b-1	193	0.25	103	95	20.5	18.6	本発明
9	1-17	0.02	b-5	155	0.2	100	97	25.8	25.7	本発明
10	1-17	0.02	b-6	199	0.4	100	100	26.5	26.4	本発明
11	1-17	0.1	b-7	219	0.2	97	104	22	19.5	本発明
12	1-17	0.02	b-10	271	0.2	100	101	25.3	25.1	本発明
13	1-17	0.03	b-11	141	0.15	102	106	22.1	21.8	本発明
14	1-17	0.03	b-12	193	0.3	99	100	25.5	25.3	本発明
15	1-26	0.06	b-1	193	0.4	98	101	24.9	24.5	本発明
16	1-26	0.02	b-5	193	0.2	103	101	26.4	26.7	本発明
17	1-26	0.01	b-6	155	0.2	101	100	26.8	27.1	本発明
18	1-26	0.02	b-7	199	0.2	99	100	25.9	25.7	本発明
19	1-26	0.24	b-10	219	0.6	96	104	23	22.5	本発明
20	—	—	b-1	193	0.2	100	100	26.9	26.9	本発明
21	—	—	b-5	193	0.15	99	99	26.2	26.2	本発明
22	—	—	b-6	155	0.25	101	101	26.6	26.6	本発明
23	—	—	b-7	199	0.15	99	99	26.3	26.3	本発明
24	—	—	b-11	141	0.35	104	104	26	26	本発明
25	—	—	b-12	193	0.2	100	100	27.2	27.2	本発明

【0086】表2から明らかなように、本発明の現像剤を用いた処理方法によれば低補充量でランニングしても感度の変動、コントラストの低下が小さいことがわかる。

#### 【0087】実施例3

現像剤の調製を下記のように変更する以外は実施例1と同様に行った。

#### 【0088】

現像Aパーツの作製（使用液1リットル当たり）

一般式(1)の化合物

表3に示す

溶解度積10<sup>-6</sup>g Pが0.75以下である化合物：c

表3に示す

1-フェニル-4-ヒドロキシメチル-4-メチル-3-ピラゾリドン

1.75 g

N-アセチルペニシラミン

0.15 g

ベンゾトリアゾール

0.45 g

亜硫酸ナトリウム

15 g

DTPA・5H

4 g

1-オクタンスルホン酸ナトリウム

1.88 g

現像Bパーツの作製(使用液1リットル当たり)

炭酸カリウム	24.2 g
無水炭酸ナトリウム	55.6 g
亜硫酸ナトリウム	10 g
1-オクタンスルホン酸ナトリウム	0.12 g

以上の結果を表3に示す。表3において、z-1は2-メチルヒドロキノンで、z-2は2,3,5-トリメチルヒドロキノンである。【0089】  
【表3】

実験 No.	一般式(1)の化合物		本発明の化合物 c			一般式(1)/c		感度		コントラスト		備考
	No.	添加量(mol/l)	No.	logP	添加量(mol/l)	モル比		新液	ランニング後	新液	ランニング後	
1	1-5	0.2	—	—	—	—		100	50	20.1	12.2	比較例
2	1-5	0.02	比較 z-1	1.31	0.2	0.1		100	52	20.8	12	比較例
3	1-5	0.03	比較 z-2	1.81	0.3	0.1		97	49	21	13.5	比較例
4	1-5	0.2	c-2	0.58	0.02	10		97	81	21.2	16.1	比較例
5	1-5	0.2	c-2	0.58	0.16	1.25		98	82	22.1	17.5	比較例
6	1-5	0.2	c-2	0.58	0.25	0.8		99	90	22.4	22.1	本発明
7	1-5	0.02	c-2	0.58	0.2	0.1		99	100	25.9	26.1	本発明
8	1-5	0.2	c-1	0.58	0.25	0.8		96	102	21.3	18.5	本発明
9	1-5	0.02	c-6	0.43	0.2	0.1		98	100	26.1	26.4	本発明
10	1-5	0.02	c-7	-0.05	0.4	0.05		99	99	26.7	26.6	本発明
11	1-5	0.1	c-9	0.21	0.2	0.5		103	96	22.1	19.6	本発明
12	1-5	0.02	c-10	0.21	0.2	0.1		101	100	25.1	25.3	本発明
13	1-5	0.03	c-11	0.71	0.15	0.2		105	101	21.9	22.1	本発明
14	1-5	0.03	c-1	0.58	0.3	0.1		100	98	25.4	25.2	本発明
15	1-5	0.06	c-6	0.43	0.4	0.15		100	98	24.5	25	本発明
16	1-29	0.02	c-7	-0.05	0.2	0.1		102	104	26.7	26.5	本発明
17	1-29	0.01	c-9	0.21	0.2	0.05		98	99	27	27.1	本発明
18	1-29	0.02	c-10	0.21	0.2	0.1		99	100	25.1	25.2	本発明
19	1-29	0.24	c-11	0.71	0.6	0.4		97	105	22.6	22.9	本発明
20	—	—	c-1	0.58	0.25	—		101	101	26.8	26.8	本発明
21	—	—	c-6	0.43	0.15	—		99	99	26.4	26.4	本発明
22	—	—	c-7	-0.05	0.25	—		101	101	26.5	26.5	本発明
23	—	—	c-9	0.21	0.3	—		102	102	26.5	26.5	本発明
24	—	—	c-10	0.21	0.25	—		100	100	27	27	本発明
25	—	—	c-11	0.71	0.15	—		99	99	26.2	26.2	本発明

【0090】表3から明らかなように、本発明の現像剤を用いた処理方法によれば低補充量でランニングしても感度の変動、コントラストの低下が小さいことがわかる。

【0091】

【発明の効果】本発明により、ランニング処理時の感度の変動やコントラストの低下を生じない黑白ハロゲン化銀写真感光材料用現像剤及び処理方法を提供することができた。